KONDENSATION

VON

PHENYLANILIDOACETONITRIL

UND

ZIMTALDEHYD.

VON DER

K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE

DISSERTATION.

VORGELEGT VON

GEORG HOFER.

REFERENT: PROF. DR. ANDREAS LIPP.

KORREFERENT: PROF. DR. GUSTAV SCHULTZ.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG 27. MÄRZ 1905.

MÜNCHEN 1905.

DRUCK VON H. KUTZNER

FRAUENSTRASSE 20.

KONDENSATION

VON

PHENYLANILIDOACETONITRIL

UND

ZIMTALDEHYD.

VON DER

K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE

DISSERTATION.

ACAD
LUDO BAT
BIBL.

VORGELEGT VON

GEORG HOFER.

REFERENT: PROF. DR. ANDREAS LIPP.

KORREFERENT: PROF. DR. GUSTAV SCHULTZ.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG 27. MÄRZ 1905.

MÜNCHEN 1905.
DRUCK VON H. KUTZNER
FRAUENSTRASSE 20.

Einleitung.

W. von Miller und J. Plöchl haben in eingehenden Untersuchungen die sogenannten Schiff'schen Basen, nämlich die Kondensationsprodukte von Anilin und dessen Homologen mit Aldehyden und Ketonen, behandelt und die charakteristischen Eigenschaften dieser Körper aufgedeckt.[1])

In erster Linie wurde eine Reihe von aromatischen und fetten Aldehyden mit Anilverbindungen und Cyankalium bezw. mit Aminonitrilen und alkoholischem Kali in Reaktion gebracht.

Während bei Verwendung der aromatischen Aldehyde sich ausnahmslos zwei indifferente, stereomere Körper, die als alkylidensubstituierte Aminosäureamide betrachtet werden, ein hinzugehöriges Nitril und die davon sich ableitende Säure bildeten, entstand bei Anwendung von Aldehyden der Fettreihe nur ein substituiertes Säureamid mit dazugehöriger Säure.[2])

W. von Miller und J. Plöchl zogen später auch die Reaktion von ungesättigten Aldehyden in den Kreis ihrer Untersuchungen; sie fanden, dass die Reaktion nach einer ganz anderen Richtung hin verlief bei Kondensation von Phenylparatoluidoacetonitril und Zimtaldehyd.

Mir wurde nun die Aufgabe zuteil, den Verlauf der Reaktion bei Kondensation von Phenylanilidoacetonitril und Zimtaldehyd zu verfolgen.

---

[1]) B. B. 1898. 3. pag. 2020.
[2]) B. B. 1898 3. pag. 2718.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Phenylanilidoacetonitril und Zimtaldehyd unter Einwirkung von alkoholischem Kali.

A) In der Kälte.

Fünfzig Gramm Phenylanilidoacetonitril vom Sm. P. 84°, das in der von W. von Miller angegebenen Weise[1]) durch Hinzufügen von flüssiger Blausäure zu einer mit Eis gekühlten ätherischen Lösung von Benzylidenanilin hergestellt war, wurden in der Kälte in Alkohol gelöst und mit 32 g, der berechneten Menge, Zimtaldehyd gemischt, zuletzt wenig alkoholisches Aetzkali zugegeben. Der Geruch nach Zimtaldehyd verschwand sehr bald, die gelbe Färbung der Mischung schlug alsbald in hellrot um. Die gleiche Erscheinung des Farbenumschlages wurde bei sämtlichen Kondensationen in dieser Arbeit beobachtet und konnte also auch hier als Merkmal für den stattgefundenen Eintritt der Reaktion gelten.

Die dunkelrot gefärbte Lösung wurde nun einige Zeit stehen gelassen. Während dieser Zeit trat allmählich eine krystallinische Ausscheidung in Form von grossen, plattenförmigen Krystallen auf, die nach einigen Tagen den Boden des Kolbens vollständig bedeckten.

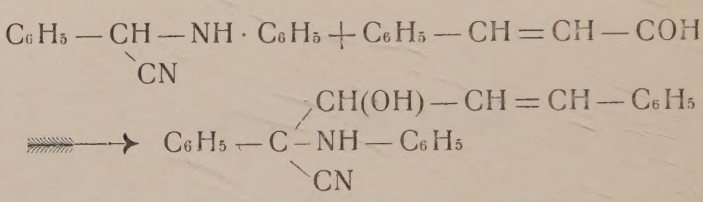
Dieses ursprüngliche Krystallisat wurde durch mehrmaliges Auswaschen mit heissem Wasser von jeglichem Alkali befreit und auf dem Tonteller getrocknet.

---

[1]) B. B. 1898. 3. pag. 2700.

Das Rohprodukt betrug 40 g und schmolz bei 161° allmählich unter stürmischer Zersetzung. Im Reagenzglase zum Schmelzen erhitzt, spaltete das erhaltene Produkt Blausäure ab, was durch den Geruch leicht konstatiert werden konnte.

Der erhaltene neue Körper ist demnach ein Nitril, für dessen Entstehung diese eine Möglichkeit gegeben war: An das vorhandene Phenylanilidoacetonitril hatte sich unter Einwirkung von alkoholischem Kali Zimtaldehyd direkt angelagert, analog dem von W. von Miller und J. Plöchl[1]) hergestellten Produkte.



Der neue Körper ist ausserordentlich leicht zersetzlich und geht mit Leichtigkeit in das weiter unten beschriebene Pyrrolderivat über, in dem er Blausäure und Wasser verliert.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, ein Krystallisationsmittel zu finden, indem sich das neue Produkt nicht zersetzt, gelang es endlich dasselbe aus warmem aber nicht siedendem Benzol rein und beinahe quantitativ zu erhalten.

Unter teilweiser Zersetzung löst es sich in Chloroform, schwer in Benzol, noch schwerer in Aether und ist absolut unlöslich in Petroläther, von heissem Alkohol wird es zersetzt.

Als Krystallisationsmittel wurde warmes Benzol verwendet unter Zugabe von einigen Tropfen Petroläther. Aus der kalten, filtrierten, benzolischen Lösung schieden sich nach kurzer Zeit Krystallplatten des monokliven Systemes aus. Unter dem Mikroskope zeigte der neue Körper völlig einheitliche Krystallformen, war also vollständig rein und schmolz bei 164° unter stürmischer Zersetzung und Blausäureabspaltung. Die Substanz wurde im Vakuum über concentrierter

---

[1]) B. B. 1898 3 pag. 2718.

Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2535 g Substanz gaben 0,7528 g Kohlensäure und 0,1368 g Wasser;

0,2535 g Substanz lieferten bei 720 mm Barometerstand und 20° Temperatur 19,2 ccm Stickstoff.

Die empirische Formel $C_{23}H_{20}N_2O$ verlangt:

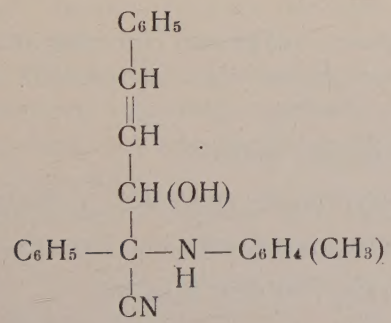
Berechnet:

81,17 % C
5,88 % H
8,23 % N

Gefunden:

81.05 % C
6,01 % H
8,20 % N

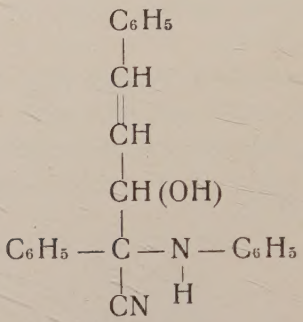
W. von Miller nnd J. Plöchl erhielten bei ihrer Kondensation von Phenyltoluidoacetonitril und Zimtaldehyd in der Hitze zwei Körper und vermuteten einen dritten.[1]) Der eine Körper ergab sich als das direkte Anlagerungsprodukt von ein Molekül Zimtaldehyd an Phenylparatoluidoacetonitril, als ein Nitril mit der Konstitutionsformel:



Analog dem von W. von Miller und J. Plöchl erhaltenen Produkte besitzt der neue Körper nach den erhaltenen

[1]) B. B 1898. 3. pag. 2719.

Analysendaten und seinen Eigenschaften folgende Konstitutionsformel:



Wie ausserordentlich leicht der Körper in dem gewiss indifferenten Lösungsmittel, wie es im Benzol vorhanden ist, zersetzt wird und wie schwer er die Behandlung mit diesem Lösungsmittel in der Hitze verträgt, dafür möge als Beweis dienen, dass er mit diesem Lösungsmittel bei einer Temperatur von 65° in einen anderen Körper überging, der einen Schmelzpunkt von 179° besass und unter dem Mikroskope betrachtet nicht mehr in Platten, sondern in Nadeln krystallisierte.

Beim Schmelzen zeigte diese Substanz keine Gasentwicklung mehr.

Diese Substanz, im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2356 g Substanz gaben

0,7709 g Kohlensäure und 0,1267 g Wasser.

0,1706 g Substanz lieferten bei 720 mm Barometerstand und 20° Temperatur 7,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:

89,47 % C
5,76 % H
4,74 % N

Gefunden:

89,25 % C
5,98 % H
4,82 % N

Dieser Körper soll in der Folge noch Gegenstand eingehender Besprechung sein.

Bei der Bearbeitung des Filtrates wurde in der Hauptsache der bei 164° schmelzende Körper gewonnen, daneben aber auch ein bei 174° schmelzender, sowie ein Produkt, das den Schmelzpunkt 179° besass.

B) In der Hitze.

Fünfzig Gramm Phenylanilidoacetonitril wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit 32 g Zimtaldehyd, der berechneten Menge, versetzt, dann wurde wenig alkoholisches Kali zugegeben und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht.

Viel schneller als bei der Kondensation in der Kälte trat hier der schon erwähnte Farbenumschlag von gelb in rot ein und nach kurzem Kochen war das Kondensationsgemisch dunkelrot gefärbt. Die Reaktion war bei der Kondensation in der Hitze eine tiefergehende, denn es hatte sich deutlich Isonitrilgeruch bemerkbar gemacht, der nur durch eine teilweise Spaltung des angewendeten Phenylanilidoacetonitrils bedingt sein konnte.

Schon während des Erkaltens der Reaktionsflüssigkeit trat hier Krystallisation ein und die Menge des auskrystallisierten Produktes war weit beträchtlicher als bei der in der Kälte durchgeführten Kondensation. Der Krystallkuchen wurde von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und mit heissem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des anhaftenden Alkalis gewaschen.

Die Ausbeute des Rohproduktes betrug im getrockneten Zustande 50 g.

Der Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz lag im unreinen Zustande bei 175° ohne irgend welche Zersetzung.

Es hatte also die Kondensation in der Hitze ein anderes Produkt geliefert als die Kondensation in der Kälte.

Der erhaltene Körper löste sich schwer in heissem Alkohol, Petroläther und Benzol und auch in Aether, leichter in Chloroform, durch Eisessig verfällt er der Zersetzung.

Aus heissem Benzol krystallisiert er in seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 179° ohne Zersetzung.

Der im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,2124 g gaben

0,6958 g Kohlensäure und 0,1127 g Wasser.

0,2124 g Substanz lieferten bei 718 mm Barometerstand und 17° Temperatur 9,5 ccm Stickstoff.

Die empirische Formel $C_{22}H_{17}N$ verlangt:

Berechnet:

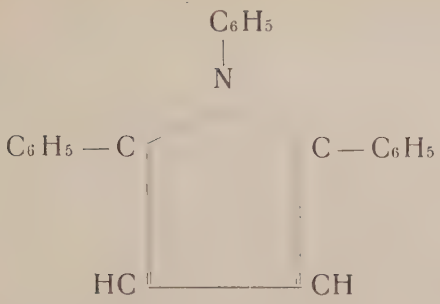
89,47 % C
5,76 % H
4,74 % N

Gefunden:

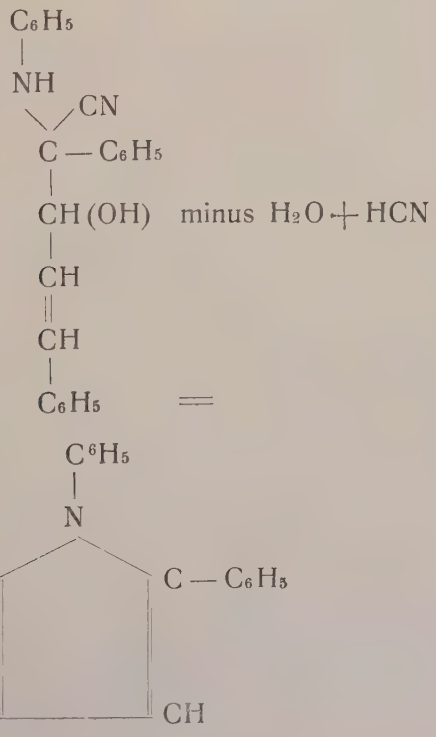
89,35 % C
5,90 % H
4,89 % N

Unter Austritt von einem Moleküle Wasser und einem Moleküle Blausäure hatte sich aus einem Moleküle des Nitrils und einem Moleküle Zimtaldehyd ein neuer Körper gebildet, der ein dreifach phenyliertes Pyrrol ist, und die analoge Konstitution besitzt wie das von W. von Miller und J. Plöchl in den Berichten beschriebene Pyrrolderivat.

Das neue Produkt ist als Triphenylpyrrol aufzufassen und besitzt folgende Konstitution:



Wie schon weiter oben erwähnt wurde, war der Körper vom Schmelzpunkt 164° beim Umkrystallisieren aus heissem Benzol unter starker Entwicklung von Blausäure in ein anderes Produkt vom Sm. P. 179° übergegangen. Auch stimmen die dort erhaltenen Analysendaten in Bezug auf den Prozentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit den hier gefundenen Zahlen vollständig überein. Es war also beim Umkrystallisieren aus dem Nitril unter Verlust von Blausäure und Wasser das beständigere Pyrrolderivat entstanden.



Die Bearbeitung des Filtrates der in der Hitze vorgenommenen Kondensation ergab in der Hauptsache den bei 179° schmelzenden Körper. Aber neben diesem trat als steter Begleiter der bei 164° schmelzende auf, der immer nur unter grossen experimentellen Schwierigkeiten von demselben getrennt werden konnte.

Umlagerungsversuch des Körpers vom Sm. P. 164°.

5 g des Nitrils vom Sm. P. 164° wurden zum Zwecke der Ueberführung in den Körper vom Sm. P. 179° auf Schmelzpunkttemperatur während zweier Stunden im Oelbade erhitzt. Unter starker Blausäureabspaltung und Abscheiden von Wassertropfen am Halse des Kolbens wurde das Nitril in einen anderen Körper übergeführt. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 179°.

Die im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknete, beim Umlagerungsversuch erhaltene Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1753 g Substanz gaben

0,5733 g Kohlensäure und 0,1397 g Wasser.

0,2509 g Substanz lieferten bei 718 mm Barometerstand und 15° Temperatur 11 ccm Stickstoff.

Gefunden:

89,20 % C
6,02 % H
4,85 % N

Die daraus abgeleitete empirische Formel $C_{22}H_{17}N$ verlangt:

Berechnet:

89,47 % C
5,76 % H
4,74 % N

Es wurde also hier wieder das Nitril vom Sm. P. 164° in den bei 179° schmelzenden Körper, also in den Pyrrolabkömmling umgewandelt. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Versuch den Körper vom Sm. P. 179° mit Salzsäure aufzuspalten.

Nach den Analysendaten besitzt der Pyrrolabkömmling die empirische Formel $C_{22}H_{17}N$. Es wurde nun versucht das Molekül zu spalten. Dazu wurden 5 g Substanz bei einer Temperatur von 120° zwei Stunden mit Salzsäure behandelt. Es ergab sich keine Veränderung. Das Ausgangsmaterial wurde in fast gleicher Menge zurückerhalten.

C) Verarbeitung der Filtrate zur Gewinnung eines Körpers vom Sm. P. 174°.

Auf Seite 9 ist erwähnt, dass neben den bereits beschriebenen Körpern vom Sm. P. 164° und 179° noch ein dritter Körper vom Sm. P. 174° auftrat, der unter dem Mikroskope auch ein von den beiden eben besprochenen Verbindungen verschiedenes Krystallbild darbot.

Bei Verarbeitung der Mutterlauge der Kondensation, die in der Hitze erfolgte, konnte nun dieser Körper in geringer Menge abgeschieden werden. Er löste sich so gut wie gar nicht in Petroläther und Benzol, schwer in Alkohol und Aether, leicht dagegen in Chloroform. Im Reagenzglase geschmolzen spaltete das Produkt Blausäure ab, die durch den Geruch deutlich wahrnehmbar war; auch die Begleiterscheinung der Blasenbildung trat auf.

Aus Aether krystallysierte der Körper unter Beigabe von einigen Tropfen Petroläther in Nadeln, die unter dem Mikroskope sich zu einem einheitlichen Bilde gruppierten. Der Sm. P. lag bei 174°.

Die im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2105 g Substanz gaben

0,6644 g Kohlensäure und 0,1098 g Wasser.

0,2103 g Substanz lieferten bei 723 mm Barometerstand und 18° Temperatur 16 ccm Stickstoff.

Die empirische Formel $C_{22}H_{18}N_2$ verlangt:

Berechnet:

85,71 % C
5,59 % H
8,67 % N

Gefunden:

85,69 % C
5,80 % H
8,56 % N

Wie schon erwähnt fanden W. von Miller und J. Plöchl bei der Kondensation von Phenyltoluidoacetonitril und Zimtaldehyd zwei neue Körper, die den oben erwähnten entsprechen und nahmen die Anwesenheit eines dritten an, auf den sie wegen Unterbrechung der Arbeiten nicht weiter eingingen.

Dieser analoge dritte Körper scheint hier vozuliegen.

Umlagerungsversuche.

a) Versuch einer Ueberführung des Körpers vom Sm. P. 164° in den Körper vom Sm. P. 174°.

5 g des bei 164° schmelzenden Körpers wurden auf dem Oelbade vorsichtig bis 160° erhitzt, um denselben allenfalls in den bei 174° schmelzenden überzuführen.

Die Analysenresultate des hiebei erhaltenen Körpers, der im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, sind folgende:

0,2506 g Substanz gaben

0,8197 g Kohlensäure und 0,1334 g Wasser.

0,1915 g Substanz lieferten bei 716 mm Barometerstand und 13° Temperatur 8,3 ccm Stickstoff.

Gefunden:

89,21 % C
5,92 % H
4,81 % N

Die empirische Formel $C_{22} H_{17} N$ verlangt:

Berechnet:

89,47 % C
5,76 % H
4,74 % N

Die gefundenen Analysenzahlen und der bei 179° liegende Sm. P. geben den Beweis, dass der Körper vom Sm. P. 164° hiebei nicht in den bei 174° schmelzenden überging, sondern in das bereits beschriebene Pyrrolderivat vom Sm. P. 179°.

b) Versuch einer Ueberführung des Körpers vom Sm. P. 174° in den bei 179° Schmelzenden.

5 g Substanz des bei 174° schmelzenden Körpers wurden auf dem Oelbade auf 170° erhitzt, um den Körper in den bei 179° schmelzenden überzuführen. Dabei entwich Blausäure und das bei dieser Gelegenheit entstandene Produkt hatte einen Sm. P. von 179°.

Die Analysenzahlen dieses Körpers, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, sind nachfolgende:

0,1832 g Substanz gaben

0,5991 g Kohlensäure und 0,0974 g Wasser.

0,20,58 g Substanz lieferten bei 720 mm Barometerstand und 16° Temperatur 8,6 ccm Stickstoff.

Die empirische Formel $C_{22}H_{17}N$ verlangt:

Berechnet:

89,47 % C
5,76 % H
4,74 % N

Gefunden:

89,19 % C
5,91 % H
4,62 % N

Die versuchte Ueberführung gelang also hier laut erhaltenen Analysenzahlen und Schmelzpunkt. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Umkrystallisation.

Eine im Kölbchen vorgenommene Umkrystallisation der Filtratprodukte der Kondensationen in der Kälte und in der Hitze in Aether als Lösungsmittel zeigte noch nach Wochen, nachdem das Lösungsmittel bereits verdunstet war, drei deutlich verschiedene Krystallindividuen.

D) Kondensation von Phenylanilidoacetonitril u. Zimtaldehyd in gelinder Wärme.

Bei der Verarbeitung des Filtrates wurde, wie auf Seite 13 bereits ausgeführt ist, in geringer Menge neben den schon erörterten Körpern vom Sm. P. 164° und 179° ein Produkt vom Sm. P. 174° abgesondert. Da die in der Hitze und in der Kälte gemachten Ansätze das Produkt von Sm. P. 174° nicht in ausreichender Menge lieferten, musste ein anderer

Weg eingeschlagen werden, denn zur Kenntnis des neuen Körpers war eben eine reichlichere Ausbeute erwünscht und nötig.

Mit Rücksicht darauf nun, dass der neue Körper vermutlich durch Austritt eines Moleküls Wassers aus den Komponenten entstanden war und mit der Eigenschaft behaftet ist leicht zersetzlich zu sein, wurden mehrere Versuche ausgeführt, unter Anwendung von gelinder Wärme die Bildung gerade dieses Körpers zu ermöglichen.

Zu diesem Zwecke wurden 50 g des Nitrils in warmem Alkohol gelöst und dazu 32 g, berechnete Menge, Zimtaldehyd gegeben und hinzu 5 g in Alkohol gelöstes Aetzkali gegossen und das Reaktionsgemisch darnach durch Einstellen in heisses Wasser erwärmt.

Es erfolgte auch hier der früher erwähnte Farbenumschlag. Auch Isonitrilgeruch war deutlich bemerkbar. Nach kurzer Zeit schied sich ein krystallinisches Produkt aus. Dieses ursprüngliche Krystallisat, das nach einem halben Tage sich abgesetzt hatte, wurde nun sofort verarbeitet.

Die Entfernung des Alkalis geschah in der bekannten Weise durch Auswaschen mit heissem Wasser.

Die sofort auf dem Tonteller getrocknete Substanz, die noch von anhaftendem Harze gelb gefärbt war, fing in rohem Zustande bereits bei 159° zu schmelzen an und war erst bei 170° vollständig verflüssigt unter andauernder Zersetzung und Blasenbildung. Eine geringe Menge des Produktes, im Reagenzglase zum Schmelzen gebracht, spaltete Blausäure ab, die durch den Geruch deutlich wahrnehmbar war.

Unter dem Mikroskope ergab sich ein verworrenes Krystallbild von Nadeln und prismatischen Platten, so dass, wie ja auch die Art des Schmelzens andeutete, ein einheitlicher Körper keineswegs angenommen werden konnte.

Fraktionierte Umkrystallisation.

Im Vorausgehenden wurde schon dargelegt, dass die Kondensationsprodukte sehr schwer von einander zu trennen sind. Es wurde hier folgende Methode zu Hilfe genommen.

Das Krystallisat wurde in Aether, der durch Eintauchen in warmes Wasser erwärmt war, gelöst und zwar nur teilweise. Die so erhaltene Lösung wurde dann rasch abfiltriert und der hiebei ungelöst gebliebene Rückstand in warmem Benzol zur Lösung gebracht.

Nach mehrmaliger Anwendung dieses Verfahrens wurde endlich aus Aether ein einheitlicher Körper erhalten, der den Sm. P. 174° besass. Auch das mikroskopische Bild konnte seines völlig einheitlichen Aussehens halber als klarer Beweis für die Anwesenheit dieser Verbindung dienen.

Aus der benzolischen Lösung schied sich dagegen nach wiederholtem Umkrystallisieren das Produkt vom Sm. P. 164° ab, das durchaus identisch war mit dem Körper, der bei der Kondensation des Nitrils mit Zimtaldehyd in der Kälte in der Hauptsache auftrat.

Das aus der ätherischen Lösung und aus der benzolischen Lösung erhaltene Produkt zersetzte sich beim Schmelzen unter Blausäureentwicklung, als eine geringe Menge der Substanz im Reagenzglase geschmolzen wurde.

Es wurde schon früher der Vermutung Raum gegeben, dass der neue Körper aus den Komponenten unter Abspaltung von Wasser sich bildete. Einem so zusammengesetzten Produkte würde die empirische Formel $C_{23}H_{18}N_2$ zu eigen sein. Daraus berechnen sich für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff die folgenden Zahlen:

Berechnet:

85,71 % C
5,59 % H
8,67 % N

Die im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz vom Sm. P. 174° wurde nun analysiert.

0,2132 g Substanz gaben

0,6685 g Kohlensäure und 0,1134 g Wasser.

0,1917 g Substanz lieferten bei 718 mm Barometerstand und 18° Temperatur 15,4 ccm Stickstoff.

Daraus berechnet sich:

Gefunden:

85,52 % C
5,91 % H
8,73 % C

Es war also in der Tat auf dem verfolgten Wege gelungen, den gewünschten Körper in allerdings auch nicht sehr erheblich grösserer Menge zu erhalten. Daraus ist zu ersehen, dass der Einfluss von höherer Temperatur bei Gegenwart von alkoholischem Kali der Entstehung des gesuchten Körpers entgegenwirkt.

Die Bearbeitung des Krystallisates, das sich nach Tagen aus der Kondensation des Nitrils mit Zimtaldehyd in gelinder Wärme erst ausgeschieden hatte, und die Verarbeitung der Filtrate, die bei der ätherischen und benzolischen, fraktionierten Umkrystallisation anfielen, ergab die Körper vom Sm. P. 164°, 174° und 179°.

Der Körper vom Sm. 174° wurde allerdings hierbei in etwas grösserer Ausbeute wie bei den früheren Kondensationen gewonnen.

Aufspaltung des Körpers vom Sm. P. 174°.

Wie aus den erhaltenen Analysendaten zu ersehen ist, entstand der Körper vom Sm. P. 174° aus den Komponenten oder aus dem ursprünglichen Kondensationspunkte durch Austritt von einem Molekül Wasser. Da nun ohne weiteres nicht gefolgert werden kann, welche Konfiguration das neue Produkt besitzt, wurde darangegangen, aus eventuell zu erhaltenden Spaltungsprodukten zu einem Schlusse auf die Zusammensetzung des Moleküls zu kommen. Hiezu wurde versucht, den Körper durch anhaltendes Kochen mit 20 % Salzsäure in seine Bestandteile zu zerlegen.

5 g Substanz wurden mit 20 % Salzsäure und zwar mit 50 g 15 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade

erhitzt. Nach mehreren Stunden bildeten sich im Kolben Oelkügelchen von gelber Farbe. Durch den Kühler entwich Blausäure, die durch Geruch und die Reaktion auf Lackmuspapier zu erkennen war.

Der Kolbeninhalt selbst roch nach Benzaldehyd. Durch die salzsaure Lösung wurde nach Beendigung der Zersetzung drei Stunden Wasserdampf geleitet, bis das ursprünglich trübe Destillat klar überging.

Es lag hier die Absicht vor, die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile überzudestillieren.

Im Destillat wurde nun Benzaldehyd durch Geruch und Fuchsin, schweflige Säure nachgewiesen.

Neben Benzaldehyd wurde ein vorerst gelblich aussehender Körper aus dem Kolbenrückstande erhalten.

Umkrystallisation des unreinen, gelblich aussehenden Körpers.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, den Körper aus Benzol und Alkohol umzukrystallisieren, wurde Aether als das entsprechende Krystallisationsmittel erkannt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde ein reiner, weisser Körper von einheitlicher Krystallstruktur genommen, der bei 185° schmolz.

Spaltungsprodukte.

Als Spaltungsprodukte treten also hier auf:

1. Blausäure,
2. Benzaldehyd,
3. Produkt vom Sm. P. 185°.

Analyse des Körpers vom Sm. P. 185°.

Der im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper lieferte folgende Zahlen:

0,1892 g Substanz gaben

0,5163 g Kohlensäure und 0,1106 g Wasser.

0,1907 g Substanz lieferten bei 718 mm Barometerstand und 14° Temperatur 9,7 ccm Stickstoff.

Gefunden:

74,44 % C
6,50 % H
5,68 % N

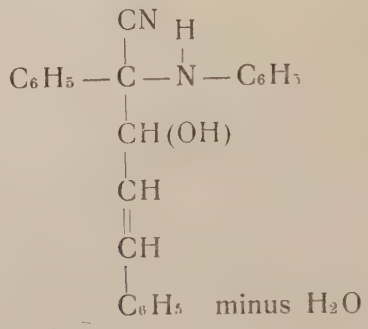
Für diesen Körper vom Sm. P. 185° berechnet sich demnach eine empirische Formel $C_{15}H_{15}O_2N$:

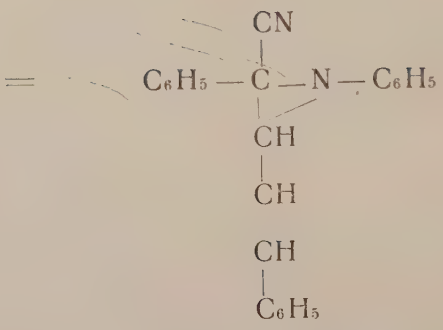
Berechnet:

74,68 % C
6,22 % H
5,81 % N
13,27 % O

Aus den Analysendaten und den erhaltenen Spaltungsprodukten erscheint daher die Annahme berechtigt, dass der Körper vom Sm. P. 174°, der bei der Kondensation in der Wärme erhalten wurde und sich später aus der ätherischen Lösung abschied und der die empirische Formel $C_{23}H_{18}N_2$ besitzt, in der Tat, wie vermutet wurde, dadurch sich bildete, dass an Zimtaldehyd unter Austritt eines Moleküls Wassers sich das Nitril anlagerte. Wasserentziehend in der Wärme wirkte das alkoholische Kali.

Für die Konstitutionsformel besteht die Möglichkeit:





Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenylanilidoacetonitril und Zimtaldehyd waren drei Produkte entstanden.

1) Das direkte Anlagerungsprodukt auf das Nitril der Phenylanilidoessigsäure.

2) Unter Austritt von Wasser und Blausäure war Ringbildung eingetreten und entstand ein dreifach phenyliertes Pyrrol von grosser Beständigkeit.

3) Unter Austritt von Wasser allein hatte sich Zimtaldehyd mit dem oben genannten Nitril verbunden.